

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ 公開特許公報(A)

昭63-286537

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月24日

C 22 C 1/05
// B 22 F 1/02A-7511-4K
A-7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 粒子分散型複合材料の製造法

⑯ 特 願 昭62-120316

⑰ 出 願 昭62(1987)5月19日

⑱ 発 明 者 佐々木 康 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

⑲ 発 明 者 竹島 鋭 機 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

⑳ 発 明 者 高 津 清 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

㉑ 発 明 者 坂 倉 昭 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

㉒ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 和田 憲治

明 細 書

1. 発明の名称

粒子分散型複合材料の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 粒径が 0.1μ から 20μ の範囲の有機または無機の微細粒子の表面に、該微細粒子とは固溶し合いない難い金属成分からなる材料を $0.1\text{wt.}\%$ から $50\text{wt.}\%$ の範囲で被覆し、この被覆粒子からなる成形体を、該被覆金属同士は接合するが該微細粒子同士は互いに接触しない状態が保たれる条件のもとで焼結することからなる粒子分散型複合材料の製造法。
- (2) 被覆粒子は、無電解メッキ法、電着電気メッキ法またはスパッタリング法の単独または組合せによって製造する特許請求の範囲第1項記載の粒子分散型複合材料の製造法。
- (3) 微細粒子は、純金属粉、合金粉、金属間化合物、セラミックス粉または有機材料粉のいずれかである特許請求の範囲第1項または第2項記載の粒子分散型複合材料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粒子分散型複合材料の製造法に係り、特に極微細な粒子がそれぞれ互いに接触することなく分散金属媒体中に極めて均一に分散した状態の複合材料を比較的簡単な方法で製造する方法に関する。

(従来の技術と問題点)

従来、WとCuのように溶融状態で溶けあわない金属元素からなる合金や、AgとCdOの接点材料やサーメット等と金属と非金属との複合体材料を製造する場合には、最も代表的には、それぞれの成分の粉末を互いに混合した混合粉とし、この混合粉の圧粉成型品を作り、次いで焼結するという粉末冶金法によって製造されてきた。この種の材料は、金属粒子または非金属粒子がマトリックス金属中に分散した複合組織を有するものであり、粒子分散型合金と称されている。このような粒子分散型合金は、その粒子の種類や分散媒となる金属成分の組合せに応じて様々な特性を有する

が、分散させる粒子の粒径が小さく、かつ均一に分散しているほど、求める特性が向上することが知られている。

しかし、物性が異なる2種類以上の微細粒子を凝集させずに均一に混合することは、粒径が小さくなればなるほど非常に困難となる。このため、分散粒子が微細であればあるほど、得られる焼結品も金属マトリックス中に微細粒子が均一に分散した組織となり難く、粒子同士が凝集した部分が生じたり、マトリックス部分が異常に成長した偏りのある組織となり易い。

このため、例えば内部酸化を利用して微細な酸化物を金属マトリックス中に均一に分布させる複合組織合金の製作方法が開発された。しかし、この方法は合金化した後に酸化させるものであるから、特定の合金系でしか適用できないという問題がある。

また、粒子分散型合金を作る有効な方法としてメカニカルアロイング法が知られているが、この方法は硬質粒子を軟質な粒子中に機械的な力によ

って分散させるのであるから、粒子の径が処理中に変化する。このため、分散粒子の径とその分散状態を任意に制御することは非常に難しく、また分散させるのに長時間を要するという問題がある。したがって、この方法は粒子分散型合金の製造に広く用いられるまでに至っていないのが実状である。

(発明の目的)

本発明は、前述のような背景のもとに、粒子分散型複合材料の特性を向上させるうえで最も重要な因子となる微細粒子を凝集させずに均一に分散させることを意図し、

分散させる粒子が例えば純金属粉、合金粉、金属間化合物、或いはセラミックス粉などの無機材料粉であろうと或いは有機材料粉であろうとその種類は問わず、かような粒子の極微粉をその微粉の個々同士が接触せずしかも分散状態に偏りのない完全均一に金属マトリックス中に微細に分散させた状態の微細粒子均一分散型複合材料の製造法の確立を目的としたものである。

(発明の要旨)

前記の目的を達成せんとする本発明の要旨とするところは、粒径が 0.1μ から 20μ の範囲の有機または無機の微細粒子の表面に、該微細粒子とは固溶し合い難い金属成分からなる材料を $0.1\text{wt.}\%$ から $50\text{wt.}\%$ の範囲で被覆し、この被覆粒子からなる成形体を、該被覆金属同士は接合するが該微細粒子同士は互いに接触しない状態が保たれる条件のもとで焼結することからなる粒子分散型複合材料の製造法に存する。

本発明法においては、粒径が 0.1μ から 20μ の範囲の微細粒子の表面に、該微細粒子とは固溶し合い難い金属成分からなる材料を $0.1\text{wt.}\%$ から $50\text{wt.}\%$ の範囲で被覆した被覆粒子を製造し、これを焼結材料とする点に基本的な特徴がある。このような微細粒子に金属を被覆する処法として、本発明では後記の実施例に示すように、無電解メッキ法、懸濁電気メッキ法またはスパッタリング法の単独または組合せを採用する。使用する微細粒子は、純金属粉、合金粉、金属間化合物、セラミッ

クス粉または有機材料粉等のあらゆる材料が適用できるが、この微細粒子への被覆材料としては微細粒子の材料と固溶し合わないか固溶し合い難い金属材料を使用し、好ましくは微細粒子材料と被覆材料とが互いに溶解度をもたないような材料の組合せを採用し、しかも比重が互いに大きく相違するような材料の組合せを採用することによって、従来にはない新しい有利な特性をもつ粒子分散型複合材料を提供することができる。

(発明の詳述)

第1図は、微細粒子Aと微細粒子Bとを機械的に混合した状態を図解したものである。いま、微細粒子Aを分散させる粒子、微細粒子Bをマトリックスとして使用する粒子とすると、機械的にAとBを混合しただけでは、粒子Aの周囲に粒子Bが均等な割合で存在しているとは限らない。特に粒子AやBが微粒であればあるほど、各粒子Aの回りに存在する他の粒子Bの割合変化が生じ、場合によっては同じ粒子A同士が凝合して存在したり、同じ粒子B同士が凝合して存在することもある。

り、ミクロ的に見た場合には、AとBとの組成割合位置によって異なることになる。またマクロ的に見れば、粒径、粒子形状、粒子表面形態などの変化や両粒子の比重差によってA粒子とB粒子とが偏って局在する場合もある。

第2図は、第1図と同じ粒径の微細粒子Aの一個一個に、第1図の微細粒子Bと同じ材料を被覆してなる被覆粒子の集合を図解的に示したものである。この場合には、被覆粒子同士が隣接することになるので、その法となっている微細粒子Aはどの粒子もその近傍に実質上等しい割合のB材料が存在することになり、場所によってAとBの組成割合が相違することはない。被覆粒子同士の間隔が一定であれば微細粒子A同士の間隔も一定に保たれるし、かりに被覆粒子同士の間隔が異なってもAとBの組成割合が変化することもない。したがって、この集合体ではミクロ的にもマクロ的にも微細粒子AがBを介して均一にしかも互いに接合することなく分散した状態となる。

本発明は、この第2図に図解的に示したような

態で分散させるという複合材料の設計が自由に行なえる点で従来の方法にはない利点がある。

本発明法において、分散させるべき粒子と被覆金属とは相互に溶け合わないものの組合せを採用するのが最も有利である。すなわち溶解状態でも両者は互いに固溶せず互いに溶解度を持たない同士の材料を組合せるのである。これにより、分散させるべき微細粒子と被覆金属との間で相互の拡散が防止され、微細粒子の形状が焼結後でも変化しないという利点がある。

第2図で説明したように、本発明法では、一個の被覆粒子中には、分散させるべき粒子が必らず存在している状態の集合体となるので、単にこの被覆粒子を集合させるだけで、分散されるべき粒子を均一に分散させう得るという著しい特徴があるが、これによって、例えば著しく比重の異なるプラスチック微粉と金属との組合せを採用することができ、プラスチック微粉が金属マトリックス中に均一に分散した粒子分散型複合材料の製造が可能となる。このような比重差が大きな材料同士

被覆粒子の圧粉成形品を焼結に供するのであり、このために、分散させるべき微細粒子の一個一個の表面に、マトリックスを構成する金属膜、もしくは合金で被覆した複合粉を作製したうえ、これを圧粉成形し焼結して微細粒子がマトリックス中に極めて均一に且つ互いに接触しないで分散した粒子分散型複合材料を製造するのである。

分散させるべき粒子は、水アトマイズ法、機械的破壊法、塩化物反応法等の周知の方法によって製造された粒子を使用することができるが、本発明で意図する新しい粒子分散型複合材料の特性向上の点から、粒径は $0.1\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の範囲の微細粒子、望ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の極微粉が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粉は粉末同志の凝集が一般に著しくなるので、その一個一個の超微粉の表面に金属を被覆することが難しくなり、経済的に被覆粉末を作ることが出来なくなる。本発明の実施に際しては、分散させるべき粒子の大きさや被覆する金属の量をそれぞれ独立に変化させることができるので、意図する径をもつ粒子を意図する距

の微粉からなる焼結品を均一分散させた状態で製造することは地球上の重力が作用している環境では製造しがたいものであるが、本発明法によればこのような比重差の大きい材料の組合せでも均一粒子分散型複合材料が比較的簡単に製造することができる。

本発明によって得られる粒子分散型複合材料中の分散粒子とマトリックス金属の相対割合は、被覆粒子製造時において、分散させるべき粒子への被覆金属の被覆量を調整することによって自由に制御することができる。そのさい、微細粒子に金属を被覆する場合、1層のみならず懸濁メッキ法やスパッタリング法によって多層の被覆をすること自由に行うことができ、2層以上の被覆を行った後、加熱・拡散処理により皮膜を合金化して合金皮膜をもつ被覆粒子とすることもできる。被覆処理をスパッタリング法で行う場合には、純金属のみならず各種の合金を被覆する事も簡単にできる。いずれにしても、被覆金属の量は、得られる粒子分散型複合材料中において $50\text{wt}\%$ 以下の範囲

となるように調整するのがよい。これを超えるような量で被覆金属を微細粒子表面に被覆すると、分散させるべき微細粒子の量が相対的に減少して微細粒子分散による意図する特性が得られなくなる。被覆金属の下限は、微細粒子と被覆金属との組合せにもよるが、0.1wt.%より少ないと完全被覆が達成できないこともあるので、すくなくとも0.1wt.%の被覆量を必要とする。

得られた被覆粒子の成形にあたっては、冷間プレス成型、ホットプレス成型、真空ホットプレス成型、熱間押し出し成型、スリップキャストイング、CIP、HIP、粉末圧延成型等の一般に用いられている方法のいずれを用いてもよい。分散させるべき粒子と被覆金属が相互に溶解度をもたない組合せを使用した場合、分散させるべき粒子と被覆金属の間で相互拡散が起きないので、従来の異種金属粉を焼結した場合に拡散速度の相違に差づいて生じるカーケンドールボイドの発生がなく、このため、カーケンドールボイドの発生を防ぐための種々の手段が不要となるという利点がある。

料を製造した幾つかの実施例を挙げる。

(実施例1)

平均粒径 $0.75\mu\text{m}$ のタングステン粉50gを常温の濃フッ酸に約20分間浸漬し、表面の酸化膜を溶解除去後、直ちに下記の条件で20wt.%量の無電解銅メッキを行った。

無電解メッキ条件

浴組成 フェーリング

A液 硫酸銅 34.6g/500ml

B液 酒石酸カリウムナトリウム 173g/500ml

B液 水酸化ナトリウム 50g/500ml

(A液+B液に15wt.%量のホルムアルデヒドを加えよく混合して無電解メッキ液とした)

浴温 20℃

時間 約30分

得られた銅メッキタングステンを良く水洗し、エタノールで洗浄後、60℃で2時間真空乾燥した。この乾燥粉末を5ton/cm²の圧力で冷間プレス加工し直径5cm厚さ4mmの円板を作成した。この円板を水素雰囲気下で950℃で2時間焼結して銅中に

る。

得られた圧粉成形品を次いで焼結するのであるが、この焼結にあたっては、使用する微細粒子の種類と被覆金属の特性に応じてその具体的な条件は決定されるが、被覆金属同士は接合するが微細粒子同士は互いに接触しない状態が保たれるような温度と時間のもとで行うことが必要であり、これによって、被覆粒子を用いたことによる前述の特徴が生かされた粒子分散型複合材料が得られる。そのさい、使用する材料の種類にもよるが、不活性雰囲気、還元雰囲気或いは酸化雰囲気など焼結雰囲気を適切に選定して行うことも有利である。

本発明法によって得られる粒子分散型複合材料は、その特性の向上は単に機械的強度のみならず耐熱性、耐蝕性、硬度、伝熱性、加工性、切削性等の工業上極めて有用な広い諸特性に及ぶものであり、したがって、本発明法の適用によって新規特性の新材料を市場に提供できる。

以下に、本発明法を適用して粒子分散型複合材

タングステンが均一に分散している焼結体を得ることができた。この焼結体を圧延したところ、中間焼鈍なしで、120 μm の厚さまで圧延できた。

(比較例1)

実施例1と同様にして酸化膜を除去した平均粒径 $0.75\mu\text{m}$ タングステン粉70gと、常温の1N塩酸水浴中に約5分間浸漬して表面の酸化膜を溶解除去した平均粒径 $1.4\mu\text{m}$ の銅粉30gとを、ボールミルでよく混合してW-Cu混合粉を作製し、これを実施例1と同じ条件で銅-タングステン焼結体を作成した。この焼結体の圧延を試みたが、すぐに割れが生じ圧延することができなかった。

(実施例2)

平均粒径 $2\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子に下記の条件で約4wt.%の量のNi-P無電解メッキを行った。

Ni-P無電解メッキ条件

浴組成

塩化ニッケル 30g/l

次亜リン酸ナトリウム 10g/l

ヒドロキシ酢酸ナトリウム 50g/l

浴温：80～90℃

pH：4～6

処理時間：1時間

得られたNi-Pメッキポリスチレン粉をよく水洗したのち、次の条件で30wt.%量の懸濁電気銅—亜鉛メッキを施した。すなわちメッキ浴としてはデップソール製製のディップソールSZ-242を用い、電流密度は4A/dm²で、特願昭61-161950号（昭和61年7月11日出願、超微粉末に金属を被覆する方法）に記載の方法に準じて行った。

得られた被覆粉をよく水洗したのち、50℃で2時間真空乾燥したうえ、圧下力5ton/cm²、温度200℃で30分間真空加熱圧縮することにより、直径5cm、厚さ1cmの円板を作製した。

得られた材料を光学顕微鏡で観察したところ、ポリスチレンがSn-Zn中に均一に島状に分布している複合微細組織が観察された。この様な比重差が大きく異なる同士の複合組織は、無重力下の条件以外の通常の機械的混合では決して得ることができないものであると考えられる。したがっ

記の条件で40wt.%量の懸濁電気銅メッキ（実施例1と同様に特願昭61-161950号に準ずる方法）を行った。なお、前記スパッタリング処理はこの無電解銅メッキのさいに12.0μmへの密着性を高める作用を供するものである。

懸濁電気銅メッキ条件

浴組成

CuSO₄・5H₂O 220g/l

H₂SO₄ 60g/l

陽極：銅板

陰極：チタン板

浴温：20～30℃

電流密度：4A/dm²

得られた銅メッキアルミナ粉を良く水洗し、エタノールで洗浄後、直ちに60℃で2時間真空乾燥した。この乾燥粉を三菱重工製製のCIPを用いて8500kgf/cm²の圧力で成型し、直径2.5cm、長さ5cmの円柱を作成した。次いでこの円柱を950℃で水素雰囲気下で2時間焼結し、アルミナ分散銅合金を得ることができた。本合金を光学顕微鏡で

て、本実施例で得られた材料は、従来では作製することができなかった新しい材料といえる。この複合材料は極めて軽量である上、外観に金属光沢を有し、電気伝導性も極めて良好であった。

（実施例3）

平均粒径15μmのアルミナ粉60g（1回当り）に下記の条件で銅のスパッタリングを施した。銅のスパッタリングは下記の条件で特願昭61-93223号（昭和61年4月24日出願、超微粉末に被覆する方法と装置）に準じて行った。

銅のスパッタリング条件

型式：マグネトロン型

ターゲット：銅

ガス：アルゴン

出力：500W

スパッタリング時間：5時間

圧力：5×10⁻³Torr

粉末の温度：100℃

得られた銅被覆の厚さは約0.4μmであった。

この銅スパッタリング被覆をもつアルミナ粉を下

観察したところ、アルミナ粒子が元の粒径を保ったまま互いに接触せず高密度かつ均一に銅を介して分散していることを認めた。このため機械的強度に優れると共に、純銅に比べて耐磨耗性が格段に優れ、また伝熱性も約7割保持している。このようなことから、本合金は例えば水冷羽口材、摺動材、ヒートシンク材などに好適な材料であると言える。

4. 図面の簡単な説明

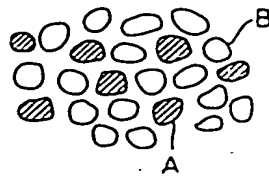
第1図は2種の微細粒子を機械的に混合した状態を示す模式図、第2図は本発明に従って微細粒子の表面に他の金属を被覆した被覆粒子の集合状態を示す模式図である。

出願人 三新製鋼株式会社

代理人 和田 憲 治



第 1 図



第 2 図

